

ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

Publication number: JP2002124385

Publication date: 2002-04-26

Inventor: HOSOKAWA CHISHIO; FUNAHASHI MASAKAZU

Applicant: IDEMITSU KOSAN CO

Classification:

- international: **H01L51/50; C07C13/40; C07C13/615; C09B48/00; C09K11/06; H05B33/14; H01L51/50; C07C13/00; C09B48/00; C09K11/06; H05B33/14; (IPC1-7): H05B33/14; C07C13/40; C07C13/615; C09B48/00; C09K11/06**

- European:

Application number: JP20000319265 20001019

Priority number(s): JP20000319265 20001019

[Report a data error here](#)

Abstract of **JP2002124385**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic electroluminescence element that has long service life and high luminous efficiency, and to provide a new compound that realizes the element.

SOLUTION: This organic electroluminescence element has an organic film layer, made of a single or plural layers that have at least a luminous layer between a pair of electrodes, and a new compound that realizes the same is provided. At least one layer of the organic film layers contains a compound, that has a luminous molecular structure, that is substituted at least one by a polycyclic-alicyclic hydrocarbon group.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テラド [®] (参考)
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B 3 K 0 0 7
C 0 7 C 13/40		C 0 7 C 13/40	4 H 0 0 6
			13/615
C 0 9 B 48/00		C 0 9 B 48/00	A
C 0 9 K 11/06	6 1 0	C 0 9 K 11/06	6 1 0
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 20 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-319285(P2000-319285)

(22) 出願日 平成12年10月19日 (2000.10.19)

(71) 出願人 000183846

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72) 発明者 越川 地雄

千葉県袖ヶ浦市上表1290番地

(72) 発明者 袴倉 正和

千葉県袖ヶ浦市上表1290番地

(74) 代理人 100078732

弁理士 大谷 保

P テーム (参考) 33007 AB00 AB03 AB05 CA01 CB01

DA00 DA01 DB03 EB00 FA01

4H006 AAD1 AAB3 AB92

(54) 発明の名称 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【課題】 長寿命で、発光効率が高い有機エレクトロルミネッセンス素子及びそれを実現する新規化合物を提供する。

【解決手段】 一対の電極間に、少なくとも発光層を有する単層又は複数層からなる有機薄膜層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、該有機薄膜層の少なくとも一層が、多環脂環式炭化水素基で少なくとも一つ置換された発光性分子骨格を有する化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子及びそれを実現する新規化合物である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一対の電極間に、少なくとも発光層を有する単層又は複数層からなる有機薄膜層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、該有機薄膜層の少なくとも一層が、多環脂環式炭化水素基で少なくとも一つ置換された発光性分子骨格を有する化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】 前記発光性分子骨格が、多環芳香族環又はその誘導体であることを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 前記発光性分子骨格が、ビフェニル、フルオレン、アントラセン、ビスアントラセン、ナフタセン、ペンタセン、ペリレン、クリセン、ヒセン、ルビセン、ルブレ、フルオランテン、アセナフトフルオランテン又はこれらの誘導体であることを特徴とする請求項2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】 前記発光性分子骨格が、アントラセン、ビスアントラセン、ナフタセン、ペンタセン、ペリレン、ヒセン、クリセン、ヒセン、ルビセン、ルブレ、フルオランテン又はアセナフトフルオランテンのアミノ置換体であることを特徴とする請求項2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】 前記発光性分子骨格が、キノクリン、オキサジン、フェノキサジン、シアニン、メロシアニン、アクリドン又はナオキサニンであることを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項6】 前記多環脂環式炭化水素基で少なくとも一つ置換された発光性分子骨格を有する化合物が、下記一般式(1)で示される新規化合物であることを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化1】

【請求項7】 前記多環脂環式炭化水素基で少なくとも一つ置換された発光性分子骨格を有する化合物が、下記一般式(2)で示される新規化合物であることを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項8】 一対の電極間に、少なくとも発光層を有する単層又は複数層からなる有機薄膜層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、該有機薄膜層が、請求項6又は7に記載の化合物を含有する電子輸送層及び/又は正孔輸送層を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項9】 一対の電極間に、少なくとも発光層を有する単層又は複数層からなる有機薄膜層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、該発光層が請求項1〜7のいずれかに記載の化合物とアリールアミン化合物とを含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項10】 一対の電極間に、少なくとも発光層を有する単層又は複数層からなる有機薄膜層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、該発光層が請求項1〜7のいずれかに記載の化合物とスチルル基を有する芳香族化合物とを含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項11】 下記一般式(1)で示される新規化合物。

【請求項12】 下記一般式(2)で示される新規化合物。

【請求項13】 下記一般式(3)で示される新規化合物。

【請求項14】 下記一般式(4)で示される新規化合物。

【請求項15】 下記一般式(5)で示される新規化合物。

【請求項16】 下記一般式(6)で示される新規化合物。

【請求項17】 下記一般式(7)で示される新規化合物。

【請求項18】 下記一般式(8)で示される新規化合物。

【請求項19】 下記一般式(9)で示される新規化合物。

【請求項20】 下記一般式(10)で示される新規化合物。

【請求項21】 下記一般式(11)で示される新規化合物。

【請求項22】 下記一般式(12)で示される新規化合物。

【請求項23】 下記一般式(13)で示される新規化合物。

【請求項24】 下記一般式(14)で示される新規化合物。

【請求項25】 下記一般式(15)で示される新規化合物。

【請求項26】 下記一般式(16)で示される新規化合物。

【請求項27】 下記一般式(17)で示される新規化合物。

【請求項28】 下記一般式(18)で示される新規化合物。

【請求項29】 下記一般式(19)で示される新規化合物。

【請求項30】 下記一般式(20)で示される新規化合物。

【請求項31】 下記一般式(21)で示される新規化合物。

【請求項32】 下記一般式(22)で示される新規化合物。

【請求項33】 下記一般式(23)で示される新規化合物。

【請求項34】 下記一般式(24)で示される新規化合物。

【請求項35】 下記一般式(25)で示される新規化合物。

【請求項36】 下記一般式(26)で示される新規化合物。

基、置換もしくは未置換の炭素原子数2〜4の芳香族炭素環基、置換もしくは未置換の炭素原子数7〜30のアラルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数6〜30のアリールオキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数1〜30のアルコキシカルボニル基又はカルボキシル基を表す。ただし、R₁〜R₁₉のうち少なくとも一つは多環脂環式炭化水素基である。)

【請求項7】 前記多環脂環式炭化水素基で少なくとも一つ置換された発光性分子骨格を有する化合物が、下記一般式(2)で示される新規キノナリドン系色素化合物であることを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化2】

【請求項8】 一対の電極間に、少なくとも発光層を有する単層又は複数層からなる有機薄膜層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、該有機薄膜層が、請求項6又は7に記載の化合物を含有する電子輸送層及び/又は正孔輸送層を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項9】 一対の電極間に、少なくとも発光層を有する単層又は複数層からなる有機薄膜層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、該発光層が請求項1〜7のいずれかに記載の化合物とアリールアミン化合物とを含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項10】 一対の電極間に、少なくとも発光層を有する単層又は複数層からなる有機薄膜層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、該発光層が請求項1〜7のいずれかに記載の化合物とスチルル基を有する芳香族化合物とを含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項11】 下記一般式(1)で示される新規化合物。

【請求項12】 下記一般式(2)で示される新規化合物。

【請求項13】 下記一般式(3)で示される新規化合物。

【請求項14】 下記一般式(4)で示される新規化合物。

【請求項15】 下記一般式(5)で示される新規化合物。

【請求項16】 下記一般式(6)で示される新規化合物。

【請求項17】 下記一般式(7)で示される新規化合物。

【請求項18】 下記一般式(8)で示される新規化合物。

【請求項19】 下記一般式(9)で示される新規化合物。

【請求項20】 下記一般式(10)で示される新規化合物。

【請求項21】 下記一般式(11)で示される新規化合物。

【請求項22】 下記一般式(12)で示される新規化合物。

【請求項23】 下記一般式(13)で示される新規化合物。

【請求項24】 下記一般式(14)で示される新規化合物。

【請求項25】 下記一般式(15)で示される新規化合物。

【請求項26】 下記一般式(16)で示される新規化合物。

【請求項27】 下記一般式(17)で示される新規化合物。

【請求項28】 下記一般式(18)で示される新規化合物。

【請求項29】 下記一般式(19)で示される新規化合物。

【請求項30】 下記一般式(20)で示される新規化合物。

【請求項31】 下記一般式(21)で示される新規化合物。

【請求項32】 下記一般式(22)で示される新規化合物。

【請求項33】 下記一般式(23)で示される新規化合物。

【請求項34】 下記一般式(24)で示される新規化合物。

【請求項35】 下記一般式(25)で示される新規化合物。

【請求項36】 下記一般式(26)で示される新規化合物。

【請求項37】 下記一般式(27)で示される新規化合物。

【請求項38】 下記一般式(28)で示される新規化合物。

【請求項39】 下記一般式(29)で示される新規化合物。

【請求項40】 下記一般式(30)で示される新規化合物。

【請求項41】 下記一般式(31)で示される新規化合物。

【請求項42】 下記一般式(32)で示される新規化合物。

【化3】

【請求項1】 一対の電極間に、少なくとも発光層を有する単層又は複数層からなる有機薄膜層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、該有機薄膜層の少なくとも一層が、多環脂環式炭化水素基で少なくとも一つ置換された発光性分子骨格を有する化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子及びそれを実現する新規化合物である。

【請求項2】 前記発光性分子骨格が、多環芳香族環又はその誘導体であることを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 前記発光性分子骨格が、キノクリン、オキサジン、フェノキサジン、シアニン、メロシアニン、アクリドン又はナオキサニンであることを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】 前記多環脂環式炭化水素基で少なくとも一つ置換された発光性分子骨格を有する化合物が、下記一般式(1)で示される新規化合物であることを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】 前記多環脂環式炭化水素基で少なくとも一つ置換された発光性分子骨格を有する化合物が、下記一般式(2)で示される新規化合物であることを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項6】 前記多環脂環式炭化水素基で少なくとも一つ置換された発光性分子骨格を有する化合物が、下記一般式(3)で示される新規化合物であることを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項7】 前記多環脂環式炭化水素基で少なくとも一つ置換された発光性分子骨格を有する化合物が、下記一般式(4)で示される新規化合物であることを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項8】 前記多環脂環式炭化水素基で少なくとも一つ置換された発光性分子骨格を有する化合物が、下記一般式(5)で示される新規化合物であることを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項9】 前記多環脂環式炭化水素基で少なくとも一つ置換された発光性分子骨格を有する化合物が、下記一般式(6)で示される新規化合物であることを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項10】 前記多環脂環式炭化水素基で少なくとも一つ置換された発光性分子骨格を有する化合物が、下記一般式(7)で示される新規化合物であることを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項11】 前記多環脂環式炭化水素基で少なくとも一つ置換された発光性分子骨格を有する化合物が、下記一般式(8)で示される新規化合物であることを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項12】 前記多環脂環式炭化水素基で少なくとも一つ置換された発光性分子骨格を有する化合物が、下記一般式(9)で示される新規化合物であることを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項13】 前記多環脂環式炭化水素基で少なくとも一つ置換された発光性分子骨格を有する化合物が、下記一般式(10)で示される新規化合物であることを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項14】 前記多環脂環式炭化水素基で少なくとも一つ置換された発光性分子骨格を有する化合物が、下記一般式(11)で示される新規化合物であることを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項15】 前記多環脂環式炭化水素基で少なくとも一つ置換された発光性分子骨格を有する化合物が、下記一般式(12)で示される新規化合物であることを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項16】 前記多環脂環式炭化水素基で少なくとも一つ置換された発光性分子骨格を有する化合物が、下記一般式(13)で示される新規化合物であることを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項17】 前記多環脂環式炭化水素基で少なくとも一つ置換された発光性分子骨格を有する化合物が、下記一般式(14)で示される新規化合物であることを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項18】 前記多環脂環式炭化水素基で少なくとも一つ置換された発光性分子骨格を有する化合物が、下記一般式(15)で示される新規化合物であることを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項19】 前記多環脂環式炭化水素基で少なくとも一つ置換された発光性分子骨格を有する化合物が、下記一般式(16)で示される新規化合物であることを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【従来の技術】有機物質を使用した有機エレクトロルミネッセンス素子(有機EL素子)は、壁面テレビの平面発光体やディスプレイのバックライト等の光源として使用され、盛んに開発が行われている。有機EL素子は、電界を印加することにより、障壁より注入された正孔と障壁より注入された電子の再結合エネルギーにより発光性物質が発光する原理を利用した自発光素子である。イースタマン・コダック社のC.W.Tangらによる積層型素子による低電圧駆動有機EL素子の報告(C.W.Tang, S.A. Vanslyke, Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987))がなされて以来、有機材料を構成材料とする有機EL素子に関する研究が盛んに行われている。Tangらは、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウムを発光層に、トリフェニルジアミン誘導体を正孔輸送層に用いている。積層構造の利点としては、発光層への正孔の注入効率を高めること、障壁より注入された電子をブロックして再結合より生成する陽子種の生成効率を高めること、発光層内で生成した陽子種を閉じ込めることが挙げられる。有機EL素子の層構造としては、正孔輸送(注入)層、電子輸送発光層の2層型、または正孔輸送(注入)層、発光層、電子輸送(注入)層の3層型等がよく知られている。これらの層型構造素子では注入された正孔と電子の再結合効率を高めるため、素子構造や形成方法が研究されている。例えば、特開平8-239655号公報、特開平7-138561号公報及び特開平3-200289号公報等には、有機EL素子の発光材料として、トリス(8-キノリノ)アルミニウム錯体等のキレート錯体、クマリン誘導体、チトラフェニルブタジエン誘導体、ビスチラルブタジエン誘導体、オキサジアン誘導体等の発光材料を用いることにより、青色から赤色までの可視領域の発光が得られることが報告されており、カラー表示素子の実現が期待されている。また、特許第3008897号公報及び特開平8-126000号公報には、正孔輸送材料又は発光材料としてビスアントラセン誘導体を用いた素子が開示されている。ビスアントラセン誘導体は青色発光材料として用いられるが、発光効率及び寿命が実用に用いられるレベルに達していなかった。

【請求項20】 前記多環脂環式炭化水素基で少なくとも一つ置換された発光性分子骨格を有する化合物が、下記一般式(17)で示される新規化合物であることを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項21】 前記多環脂環式炭化水素基で少なくとも一つ置換された発光性分子骨格を有する化合物が、下記一般式(18)で示される新規化合物であることを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項22】 前記多環脂環式炭化水素基で少なくとも一つ置換された発光性分子骨格を有する化合物が、下記一般式(19)で示される新規化合物であることを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項23】 前記多環脂環式炭化水素基で少なくとも一つ置換された発光性分子骨格を有する化合物が、下記一般式(20)で示される新規化合物であることを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項24】 前記多環脂環式炭化水素基で少なくとも一つ置換された発光性分子骨格を有する化合物が、下記一般式(21)で示される新規化合物であることを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項25】 前記多環脂環式炭化水素基で少なくとも一つ置換された発光性分子骨格を有する化合物が、下記一般式(22)で示される新規化合物であることを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項26】 前記多環脂環式炭化水素基で少なくとも一つ置換された発光性分子骨格を有する化合物が、下記一般式(23)で示される新規化合物であることを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項27】 前記多環脂環式炭化水素基で少なくとも一つ置換された発光性分子骨格を有する化合物が、下記一般式(24)で示される新規化合物であることを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項28】 前記多環脂環式炭化水素基で少なくとも一つ置換された発光性分子骨格を有する化合物が、下記一般式(25)で示される新規化合物であることを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項29】 前記多環脂環式炭化水素基で少なくとも一つ置換された発光性分子骨格を有する化合物が、下記一般式(26)で示される新規化合物であることを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項30】 前記多環脂環式炭化水素基で少なくとも一つ置換された発光性分子骨格を有する化合物が、下記一般式(27)で示される新規化合物であることを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項31】 前記多環脂環式炭化水素基で少なくとも一つ置換された発光性分子骨格を有する化合物が、下記一般式(28)で示される新規化合物であることを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項32】 前記多環脂環式炭化水素基で少なくとも一つ置換された発光性分子骨格を有する化合物が、下記一般式(29)で示される新規化合物であることを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項33】 前記多環脂環式炭化水素基で少なくとも一つ置換された発光性分子骨格を有する化合物が、下記一般式(30)で示される新規化合物であることを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項34】 前記多環脂環式炭化水素基で少なくとも一つ置換された発光性分子骨格を有する化合物が、下記一般式(31)で示される新規化合物であることを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項35】 前記多環脂環式炭化水素基で少なくとも一つ置換された発光性分子骨格を有する化合物が、下記一般式(32)で示される新規化合物であることを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項36】 前記多環脂環式炭化水素基で少なくとも一つ置換された発光性分子骨格を有する化合物が、下記一般式(33)で示される新規化合物であることを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項37】 前記多環脂環式炭化水素基で少なくとも一つ置換された発光性分子骨格を有する化合物が、下記一般式(34)で示される新規化合物であることを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項38】 前記多環脂環式炭化水素基で少なくとも一つ置換された発光性分子骨格を有する化合物が、下記一般式(35)で示される新規化合物であることを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項39】 前記多環脂環式炭化水素基で少なくとも一つ置換された発光性分子骨格を有する化合物が、下記一般式(36)で示される新規化合物であることを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項40】 前記多環脂環式炭化水素基で少なくとも一つ置換された発光性分子骨格を有する化合物が、下記一般式(37)で示される新規化合物であることを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

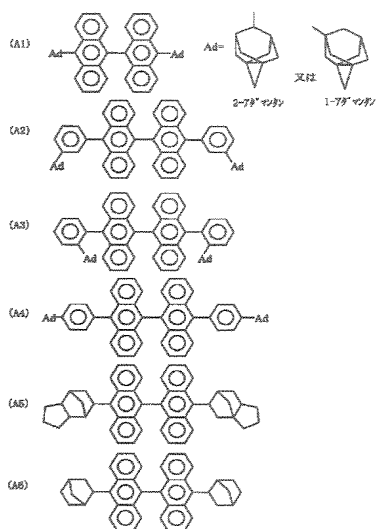
【請求項41】 前記多環脂環式炭化水素基で少なくとも一つ置換された発光性分子骨格を有する化合物が、下記一般式(38)で示される新規化合物であることを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項42】 前記多環脂環式炭化水素基で少なくとも一つ置換された発光性分子骨格を有する化合物が、下記一般式(39)で示される新規化合物であることを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項43】 前記多環脂環式炭化水素基で少なくとも一つ置換された発光性分子骨格を有する化合物が、下記一般式(40)で示される新規化合物であることを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

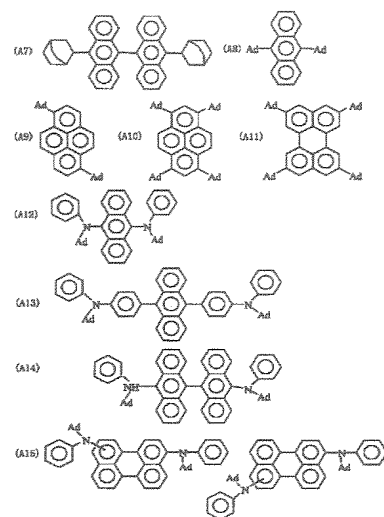
【請求項44】 前記多環脂環式炭化水素基で少なくとも一つ置換された発光性分子骨格を有する化合物が、下記一般式(41)で示される新規化合物であることを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化17】



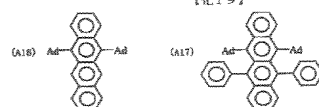
【0033】

【化18】



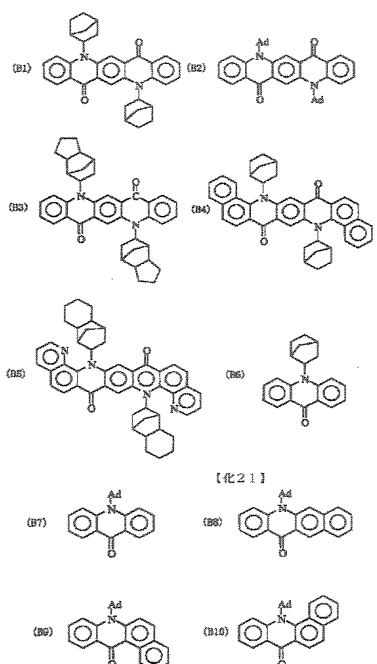
【0034】

【化19】



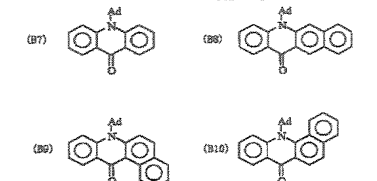
【0035】

【化20】



【0036】

【化21】



【0037】本発明の有機E.L.素子の構造は、電極間に有機層を一層又は二層以上積層した構造であり、例えば（陽極／発光層／陰極）、（陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極）、（陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極）又は（陽極／発光層／電子輸送層／陰極）等の構造が挙げられる。本発明における化合物は上記のどの有機層に用いられ、他の正孔輸送材料、発光材料、電子輸送材料にドーパースせることも可能である。前記電子輸送層で用いられる電子輸送材料は特に限定されず、通常電子輸送剤として使用されている化合物であればよく、例えば、2-(4-ヒフェニル)-5-(4-

メチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、ビス(2-(4-メチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール)-m-フェニレン等のオキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、キノリノール系の金属錯体等が挙げられる。また電子輸送層を構成する無機化合物として、絶縁体または半導体を使用することが好ましい。電子輸送層が絶縁体や半導体で構成されている場合は、電流のリークを有効に防止して、電子注入性を向上させることができる。このような絶縁体としては、アルカリ金属カルコゲナイド、アルカリ土類金属カルコゲナイド、アルカリ金属のハロゲン化合物及びアルカリ土類

金属のハロゲン化合物の中から選ばれる少なくとも一つの金属化合物を使用するのが好ましく、電子注入性をさらに向上させることができる。

【0038】アルカリ金属カルコゲナイドとしては、例えばLi₂O、Li₂O、Na₂S、Na₂Se又はNa₂Oが好ましく、アルカリ土類金属カルコゲナイドとしては、例えばCaO、BaO、SrO、BeO、BaS又はCaSeが好ましく、アルカリ金属のハロゲン化合物としては、例えばLiF、NaF、KF、LiCl又はKCl等が好ましく、アルカリ土類金属のハロゲン化合物としては、例えばCaF₂、BaF₂、SrF₂、MgF₂又はBeF₂のフッ化物以外のハロゲン化合物が好ましい。また、電子輸送層を構成する半導体としては、B、Ca、Sr、Yb、Al、Ga、In、Li、Na、Cd、Mg、Si、Ta、Sb及びZnの中から選ばれる少なくとも一種の元素を含有する酸化物、窒化物又は酸化窒化物等の一種単独または二種以上組み合わせた無機化合物が挙げられる。また、電子輸送層を構成する無機化合物が、微結晶又は非晶質の絶縁性薄膜であることが好ましい。電子輸送層がこれらの絶縁性薄膜で構成されている場合は、より均質な薄膜が形成されるため、ダークスポット等の画素欠陥を減少させることができる。なお、このような無機化合物としては、前記アルカリ金属カルコゲナイド、アルカリ土類金属カルコゲナイド、アルカリ金属のハロゲン化合物及びアルカリ土類金属のハロゲン化合物等が挙げられる。

【0039】さらに電子注入層は、仕事関数が2.9 eV以下の還元性ドーパントを含有してもよい。ここで、還元性ドーパントとは、電子輸送性化合物を還元できる物質のことである。したがって、一定の還元性を有するものであれば、様々なものが用いられ、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、アルカリ金属の酸化物及びハロゲン化合物、アルカリ土類金属の酸化物及びハロゲン化合物、希土類金属の酸化物及びハロゲン化合物、アルカリ金属の有機錯体、アルカリ土類金属の有機錯体及び希土類金属の有機錯体の中から選ばれる少なくとも一種が好適に使用できる。これらの中でも好ましい還元性ドーパントとしては、Na（仕事関数：2.36 eV）、K（仕事関数：2.28 eV）、Rb（仕事関数：2.16 eV）及びCs（仕事関数：1.95 eV）の中から選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属、Ca（仕事関数：2.9 eV）、Sr（仕事関数：2.0-2.5 eV）及びBa（仕事関数：2.52 eV）の中から選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属が挙げられ、より好ましい還元性ドーパント

としては、K、Rb及びCsの中から選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であり、さらに好ましくは、Rb又はCsであり、最も好ましいのはCsである。これらの金属は、特に還元能力が高く、電子注入層への比較的少量の添加により、有機E.L.素子の発光輝度の向上や長寿命化が図られる。また、還元性ドーパントとしては、これらのアルカリ金属を組み合わせても好ましく、特にCsとNa、CsとK、CsとRb又はCsとNaとKとの組み合わせが好ましい。Csを含むことにより、還元能力を効率的に発揮することができ、電子注入層への添加により、有機E.L.素子における発光輝度の向上や長寿命化が図られる。

【0040】有機E.L.素子の陽極としては、正孔を正孔輸送層又は発光層に注入する役割を担うものであり、4.5 eV以上の仕事関数を有することが効果的である。このような陽極材料の例としては、酸化インジウム錫合金（ITO）、酸化銅（CuO）、金、銀、白金及び銅等が挙げられる。また陰極としては、電子輸送層又は発光層に電子を注入する目的で、仕事関数の小さい材料が好ましい。陰極材料は特に限定されないが、具体的にはインジウム、アルミニウム、マグネシウム、マグネシウム-インジウム合金、マグネシウム-アルミニウム合金、アルミニウム-リチウム合金、アルミニウム-スカルジウム-リチウム合金、マグネシウム-銅合金等が使用できる。

【0041】本発明の有機E.L.素子の各層の形成方法は特に限定されず、有機薄膜層の形成方法としては、有機薄膜法、真空蒸着法、分子線蒸着法（MBE法）、溶液に溶かした溶液のディッピング法、スピンコーティング法、キャスト法、バコート法、ロールコート法等の塗布法による公知の方法で形成することができる。本発明の有機E.L.素子の各有機層の厚さは特に制限されないが、一般に膜厚が薄すぎるとピンホール等の欠陥が生じやすく、厚すぎると高い印可電圧が必要となって効率が悪くなるので、通常は数nm〜1 μmが好ましい。

【0042】本発明の有機E.L.素子は、例えば壁掛けテレビのフラットパネルディスプレイ等の平面発光体、複写機、プリンター、液晶ディスプレイのバックライト又は計器類等の光源、表示板、標識灯等に利用できる。

【0043】【実施例】以下、本発明を合成例及び実施例に基づいてさらに詳細に説明する。

合成例1（A1）：Ad=1-アダマンタン）中間体a、中間体bの反応経路を以下に示す。

【化22】

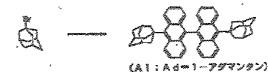


中間体aの合成

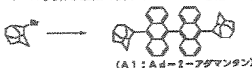
アントロン100g (0.515mol)、酢酸1リットル、塩酸400ミリリットルの溶液に、80℃にて湯200gを少しずつ加えた。添加終了後、一晩同温にて攪拌した。反応終了後、イソプロピルエーテルを加え、デカンテーションで酸を除去した。得られた粗結晶をTHFに溶解させ、ろ過後に減圧濃縮し、白色固体a89g (収率98%)を得た。

【0044】中間体bの合成

中間体a56g (0.158mol)、四塩化炭素3リットルのスラリーに、臭素56g (0.35mol) /



アルゴン気流下、冷却管付き500ミリリットル三口フラスコ中に、マグネシウム1.6g (66mmol)、ヨウ素の小片、THF50ミリリットルを加えた。室温で30分間攪拌後、1-プロモアダマンタン6.5g (30mmol) / THF100ミリリットル溶液を滴下した。滴下終了後、60℃で1時間攪拌し、グリニヤール試薬を調整した。アルゴン気流下、冷却管付き500ミリリットル三口フラスコ中に、中間体b3.1g (10mmol)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.4g (5mmol)、ジイソブチルアルミニウムヒドライド/トルエン溶液1ミリリットル (1M, 1mmol)、THF100ミリリットルを加えた。ここに上記のグリニヤール試薬を室温で滴下した。



アルゴン気流下、冷却管付き500ミリリットル三口フラスコ中に、マグネシウム0.8g (33mmol)、ヨウ素の小片、THF50ミリリットルを加えた。室温で30分間攪拌後、2-プロモアダマンタン6.5g (30mmol) / THF100ミリリットル溶液を滴下した。滴下終了後、60℃で1時間攪拌し、グリニヤール試薬を調整した。アルゴン気流下、冷却管付き500ミリリットル三口フラスコ中に、中間体b3.1g (10mmol)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.4g (5mmol)、ジイソブチルアルミニウムヒドライド/トルエン溶液1ミリリットル (1M, 1mmol)、THF100ミリリットルを加えた。ここに上記のグリニヤール試薬を室温で滴下した。

四塩化炭素60ミリリットルの溶液を0℃にて滴下した。滴下終了後、室温にて一晩攪拌した。反応終了後、反応溶液を氷水1リットルに注ぎ有機層を分離し、減圧濃縮した。得られた粗結晶をTHF/メタノールで再結晶して目的とする中間体b51g (収率63%)を得た。

【0045】化合物(A1): Ad=1-アダマンタン)の合成
化合物(A1): Ad=1-アダマンタン)を以下のようにして合成した。

【化23】

後、昇温して一晩加熱攪拌した。反応終了後、反応液を氷水冷却して析出物を採取、メタノール50ミリリットル、アセトン50ミリリットルの順番で洗浄し、黄色粉末1.2gを得た。このものは、NMR、IR及びFD-MS (フィールドデソーションマスマスペクトル)の測定により、化合物(A1): Ad=1-アダマンタン)と特定された(収率20%)。

【0046】合成例2(A1): Ad=2-アダマンタン)

化合物(A1): Ad=2-アダマンタン)の合成
化合物(A1): Ad=2-アダマンタン)を以下のようにして合成した。

【化24】

ルアルミニウムヒドライド/トルエン溶液1ミリリットル (1M, 1mmol)、THF100ミリリットルを加えた。ここに上記のグリニヤール試薬を室温で滴下した。昇温して一晩加熱攪拌した。反応終了後、反応液を氷水冷却して析出物を採取、メタノール50ミリリットル、アセトン50ミリリットルの順番で洗浄し、黄色粉末4.1gを得た。このものは、NMR、IR及びFD-MSの測定により、化合物(A1): Ad=2-アダマンタン)と特定された(収率50%)。

【0047】合成例3

を使用したことを除き同様にして、有機EL素子を作製し、表1に示す直流電圧で、発光強度、発光効率、半減寿命を測定し、発光色を観察した。その結果を表1に示す。

【0051】
【表1】

実施例1において、発光層として化合物(A1)の代わりに特開平3070600号公報記載の下記化合物(BA)

【化27】

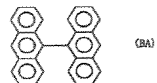
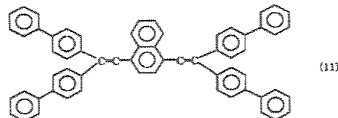


表1

	化合物の種類	電圧 (V)	発光強度 (cd/m ²)	発光効率 (cd/A)	発光色	半減寿命 (時間)
実施例2	(A2)	6	130	3.5	青	1200
実施例3	(A4)	6	161	3.7	青	1300
実施例4	(A6)	6	95	2.7	青	900
実施例5	(A8)	6	210	2.8	青	1500
実施例6	(A10)	6	120	5.7	青	2600
実施例7	(A11)	6	60	5.0	青緑	2700
実施例8	(A12)	6	313	4.8	青緑	1900
比較例1	(BA)	5	120	1.7	青	120

【0052】表1に示したように、本発明の新規化合物を用いた有機EL素子は、特定の置換基を有するため、長寿命で高発光効率である。

【0053】実施例9



をモル比2:1で蒸着し成膜したことを除き同様にして、有機EL素子を作製した。この素子は直流電圧6Vで発光強度320cd/m²、最大発光効率8300cd/m²、発光効率6.0cd/Aの青緑色発光であった。また、初期輝度を500cd/m²として定電流駆動して寿命試験を行ったところ、半減寿命は4100時間と長かった。

【0054】実施例10

実施例1において、発光層として上記化合物(A1)及び上記のステリル基を有する芳香族化合物(B)をモル比5:1で蒸着し成膜したことを除き同様にして、有機EL素子を作製した。この素子は直流電圧6Vで発光強度240cd/m²、最大発光効率51000cd/m²、発光効率4.0cd/Aの青色発光であった。ま

実施例9において、発光層として上記化合物(A1)及び下記のステリル基を有する芳香族化合物(11)

【化28】

た、初期輝度を500cd/m²として定電流駆動して寿命試験を行ったところ、半減寿命は2100時間と長かった。

【0055】実施例11

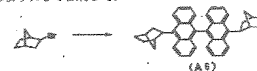
実施例1において、発光層を上記化合物(A1)及び下記アリアルアミン化合物(12)

【化29】

化合物(A6)の合成

化合物(A6)を以下のようにして合成した。

【化25】



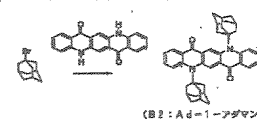
アルゴン気流下、冷却管付き500ミリリットル三口フラスコ中に、マグネシウム0.8g (33mmol)、ヨウ素の小片、THF50ミリリットルを加えた。室温で30分間攪拌後、exo-2-ノルボルネン5.3g (30mmol) / THF100ミリリットル溶液を滴下した。滴下終了後、60℃で1時間攪拌し、グリニヤール試薬を調整した。アルゴン気流下、冷却管付き500ミリリットル三口フラスコ中に、中間体b3.1g (10mmol)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.4g (5mmol)、ジイソブチルアルミニウムヒドライド/トルエン溶液1ミリリットル (1M, 1mmol)、THF100ミリリットルを加

えた。ここに上記のグリニヤール試薬を室温で滴下した後、昇温して一晩加熱攪拌した。反応終了後、反応液を氷水冷却して析出物を採取、メタノール50ミリリットル、アセトン50ミリリットルの順番で洗浄し、黄色粉末4.2gを得た。このものは、NMR、IR及びFD-MSの測定により、化合物(A6)と特定された(収率60%)。

【0048】合成例4

化合物(B2: Ad=1-アダマンタン)の合成
化合物(B2: Ad=1-アダマンタン)を以下のようにして合成した。

【化26】



アルゴン気流下、キナクリドン3.12g (10mmol)及び乾燥THF50ミリリットルに、80%水素化ナトリウム2g (67mmol)をゆっくり加えた。続いて、1-プロモアダマンタン6.5g (30mmol)を徐々に加えた後、反応溶液を一晩加熱濃縮した。反応終了後、メタノールを加え、析出した結晶を濾別し、黄色粉末3.2gを得た。このものは、NMR、IR及びFD-MSの測定により、化合物(B2: Ad=1-アダマンタン)と特定された(収率55%)。

【0049】実施例1

25mm×75mm×1.1mm厚のITO透明電極付きガラス基板(ジオマチック社製)をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行なった後、UVオゾン洗浄を30分間行なった。洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている側の面上に、前記透明電極を覆うようにして膜厚60nmのN、N'-ビス(N,N'-ジフェニル-4-アミノフェニル)-N,N'-ジフェニル-4,4'-ジアミノ-1,1'-ビフェニル膜(以下、TPD232膜)を成膜した。このTPD232膜は、正孔注入層として機能する。次に、TPD232膜上に膜厚20nmの4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェ

ニル膜(以下、NPD膜)を成膜した。このNPD膜は正孔輸送層として機能する。さらに、NPD膜上に膜厚40nmに上記化合物(A1)を蒸着し成膜した。この化合物(A1)膜は発光層として機能する。この膜上に膜厚20nmのトリス(8-キノリノール)アルミニウム膜(以下、A1q膜)を成膜した。このA1q膜は、電子注入層として機能する。この後還元性ドーパントであるLi(Li源:サエスゲッター社製)とA1qを二元素蒸着させ、電子注入層(陰極)としてA1q:Li膜を形成した。このA1q:Li膜上に金属Alを蒸着させ金属陰極を形成し有機EL素子を作製した。この素子は直流電圧6Vで発光強度1500cd/m²、最大発光強度43000cd/m²、発光効率2.0cd/Aの青緑色発光であった。また、初期輝度を500cd/m²として定電流駆動して寿命試験を行ったところ、半減寿命は1100時間と長かった。

【0050】実施例2-8

実施例1において、発光層として化合物(A1)の代わりに表1に示す化合物を使用したことを除き同様にして、有機EL素子を作製し、表1に示す直流電圧で、発光強度、発光効率、半減寿命を測定し、発光色を観察した。その結果を表1に示す。

比較例1

であった。また、初期輝度を1500cd/m²として定電流駆動して寿命試験を行ったところ、半減寿命は5600時間と長かった。

比較例2

実施例12において、化合物(B1)の代わりに上記一般式(2)においてR₁~R₆及びX₁~X₂の全てが水素原子である化合物を用いたことを除き同様にして、有機EL素子を作製した。この素子は直流電圧6Vで発光強度120cd/m²、最大発光強度50000cd/m²、発光効率6.2cd/Aの緑色発光であった。また、初期輝度を1500cd/m²として定電流駆動して寿命試験を行ったところ、半減寿命は5300時間と短かった。

比較例3

実施例12において、化合物(B1)の代わりに上記一般式(2)においてR₁~R₆が水素原子でX₁~X₂がメチル基である化合物を用いたことを除き同様にして、有機EL素子を作製した。この素子は直流電圧6Vで発光強度120cd/m²、最大発光強度50000cd/m²、発光効率8.2cd/Aの緑色発光であった。また、初期輝度を1500cd/m²として定電流駆動して寿命試験を行ったところ、半減寿命は3500時間と実施例12より短かった。

【0057】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明の新規化合物を利用した有機エレクトロルミネッセンス素子は、長寿命で、発光効率が高く実用性である。このため、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、屋外テレビの平面発光体やディスプレイのバックライト等の光源として有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別番号	F I	テマコード(参考)
C09K 11/06	615	C09K 11/06	615
	620		620
	625		625
	640		640

